

CLIPPEDIMAGE= JP402221962A  
PAT-NO: JP402221962A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02221962 A  
TITLE: RESIST DEVELOPER

PUBN-DATE: September 4, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SAMEJIMA, SHUNICHI  
KITAMURA, TATEO  
WATANABE, NAOHIRO  
ASANO, AKIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

ASAHI GLASS CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01041853

APPL-DATE: February 23, 1989

INT-CL\_(IPC): G03F007/32; H01L021/027

US-CL-CURRENT: 430/325

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve development of a resist by mixing a 3C  
unsaturated  
chlorofluorohydrocarbon with a developer.

CONSTITUTION: The resist developer contains as an effective  
component a 3C  
unsaturated chlorofluorohydrocarbon (A), embodied by  
1-chloro-2-fluoropropene,  
2,3-dichloro-3,3-difluoropropene, or  
1,1-dichloro-3,3,3-trifluoropropene, and  
the like, and in addition, preferably, hydrocarbons,  
alcohols, ketones, and the  
like when needed.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-221962

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)9月4日

G 03 F 7/32  
H 01 L 21/027

7124-2H

7376-5F H 01 L 21/30 3 6 1 L

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 レジスト現像剤

⑯ 特 願 平1-41853

⑰ 出 願 平1(1989)2月23日

⑱ 発 明 者	鮫 島	俊 一	東京都中野区中央2-49-15
⑱ 発 明 者	北 村	健 郎	神奈川県藤沢市鶴沼桜が岡2-7-24
⑱ 発 明 者	渡 辺	直 洋	千葉県千葉市都賀の台1-26-2
⑱ 発 明 者	浅 野	昭 雄	神奈川県横浜市神奈川区三枚町543
⑲ 出 願 人	旭硝子株式会社		東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
⑳ 代 理 人	弁理士 梅村 繁郎		外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

レジスト現像剤

## 2. 特許請求の範囲

1、炭素数が3である不飽和塩素化弗素化炭化水素を有効成分として含有するレジスト現像剤。

2、不飽和塩素化弗素化炭化水素が 1-クロロ-2-フルオロプロペン、2,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロペン、1,1-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロペン、1,3-ジクロロ-1,3,3-トリフルオロプロペン、1,3-ジクロロ-2,3,3-トリフルオロプロペン、3,3-ジクロロ-1,1,3-トリフルオロプロペン、3,3-ジクロロ-2,3-ジフルオロプロペンである請求項1に記載のレジスト現像剤。

3、レジスト現像剤中に、炭化水素類、アルコール類、ケトン類、ハロゲン化炭化水素類、又はエステル類から選ばれる少なくとも1種が含まれている請求項1に記載のレジスト現像剤。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、プリント基板や半導体の製造時にレジストを現像するために用いるレジスト現像剤に関するものである。

## 〔従来の技術〕

プリント基板や半導体回路を作成する場合レジスト塗布、露光に続いてレジストを現像し、次いで、エッチングする工程があるが、このレジストを現像するために、従来1,1,1-トリクロロエタン、モノクロロベンゼン等の塩素系レジスト現像剤やメチルイソブチルケトン等のケトン系レジスト現像剤等が使われている。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

従来使用されていた塩素系レジスト現像剤が地下水汚染の点から好ましくないため、その使用量を抑制する必要がある。又、ケトン系レジスト現像剤は、可燃性であり設備の防爆化が必要である等の問題がある。本発明は、これらの問題に対応し、新規のレジスト現像剤を提供することを目的とするものである。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明は前述の目的を達成すべくなされたものであり、炭素数が3である不飽和塩素化弗素化炭化水素を有効成分として含有するレジスト現像剤を提供するものである。本発明の不飽和塩素化弗素化炭化水素としては、1-クロロ-2-フルオロプロベン (b. p. 59℃)、2,3-ジクロロ-3,3-ジフルオロプロベン (b. p. 57℃)、1,1-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロベン (b. p. 54℃)、1,2-ジクロロ-3,3,3-トリフルオロプロベン (b. p. 53℃)、1,3-ジクロロ-1,3,3-トリフルオロプロベン (b. p. 57℃)、1,3-ジクロロ-2,3,3-トリフルオロプロベン (b. p. 67℃)、3,3-ジクロロ-1,1,3-トリフルオロプロベン (b. p. 52℃)、3,3-ジクロロ-2,3-ジフルオロプロベン (b. p. 54℃) 等の含水素不飽和塩素化弗素化炭化水素から選ばれる1種又は2種以上の混合物が好ましい。

本発明のレジスト現像剤には、各種の目的に応じてその他の各種成分を含有させることができる。例えば、さらに良好に現像するために、炭化水素

類、アルコール類、ケトン類、ハロゲン化炭化水素類又はエステル類等の有機溶剤から選ばれる少なくとも1種を含有させることができる。これらの有機溶剤のレジスト現像剤中の含有割合は、0～50重量%、好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは20～30重量%である。本発明の塩素化弗素化炭化水素類と有機溶剤との混合物に共沸組成が存在する場合には、その共沸組成での使用が好ましい。

炭化水素類としては、炭素数1～15の直鎖又は環状の飽和又は不飽和炭化水素類が好ましく、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、ネオヘキサン、2,3-ジメチルブタン、3-メチルペンタン、*n*-ヘプタン、イソヘプタン、3-メチルヘキサン、2,4-ジメチルペンタン、*n*-オクタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、4-メチルヘプタン、2,2-ジメチルヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン、3,3-ジメチルヘキサン、2-メチル-3-エチルペンタン、3-メチル-3-エチルペンタン、2,3,3-トリメチルペンタン、2,3,4-トリメチ

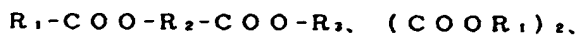
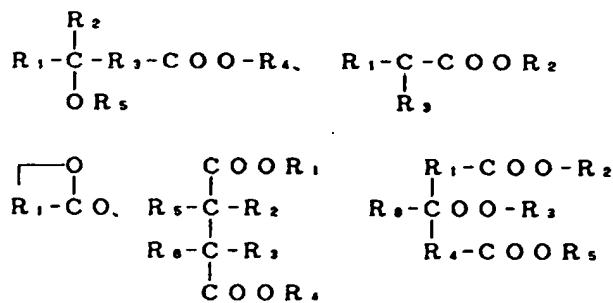
ルペンタン、2,2,3-トリメチルペンタン、イソオクタン、ノナン、2,2,5-トリメチルヘキサン、デカン、ドデカン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ビスシクロヘキサン、シクロヘキセン、 $\alpha$ -ビネン、ジペンテン、デカリン、テトラリン、アミレン、アミルナフタレン等から選ばれるものである。より好ましくは*n*-ペンタン、ネオヘキサン、2,3-ジメチルブタン、*n*-ヘキサン、シクロペンタン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン等である。

アルコール類としては、炭素数1～17の鎖状又は、環状の飽和又は不飽和アルコール類が好ましく、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、*sec*-アミルアルコール、1-エチル-1-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルア

ルコール、*tert*-ペンチルアルコール、3-メチル-2-ブタノール、ネオペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-ノナノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、1-デカノール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール、アリルアルコール、プロパルギルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、1-メチルシクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、 $\alpha$ -テルピネオール、アビエチノール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、トリメチルノニルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘプタデシルアルコール等から選ばれるものである。より好ましくは、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等である。

ケトン類としては、 $R-CO-R'$ 、 $R-CO$ 、  
 $R-CO-R'-CO-R''$ 、 $R-CO-R'$ 、  
 $R-CO-R'$  (ここで、 $R$ 、 $R'$ 、 $R''$ は炭素数  
 1～9の飽和又は不飽和炭化水素基)のいずれか  
 の一般式で示されるものが好ましく、アセトン、  
 メチルエチルケトン、2-ペンタノン、3-ペンタノ  
 ン、2-ヘキサノン、メチルブチルケトン、メチル  
 イソブチルケトン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、  
 ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、メシ  
 チルオキシド、ホロン、メチル- $\alpha$ -アミルケトン、  
 エチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、シ  
 クロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、イソ  
 ホロン、2,4-ペンタンジオン、ジアセトンアルコ  
 ール、アセトフェノン、フェンチオン等から選ば  
 れるものである。より好ましくは、アセトン、メ  
 チルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチル  
 イソブチルケトン、シクロヘキサノン等である。

エステル類としては、次の一般式で示されるも  
 のが好ましく、 $R_1-COO-R_2$ 、



(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ はH又は  
 炭素数1～19の飽和ないし、不飽和結合を有  
 する炭化水素基)。

具体的には、蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸ア  
 プロピル、蟻酸ブチル、蟻酸イソブチル、蟻酸ペン  
 チル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、

ハロゲン化炭化水素類としては、炭素数1～4  
 の飽和又は不飽和のハロゲン化炭化水素類が好ま  
 しく、ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロホル  
 ム、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、  
 1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタ  
 ン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テト  
 ラクロロエタン、ペンタクロロエタン、1,1-ジク  
 ロロエチレン、trans-1,2-ジクロロエチレン、ci  
 s-1,2-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、  
 テトラクロロエチレン、1-クロロプロパン、2-ク  
 ロロプロパン、モノクロロベンゼン、ジクロロベ  
 ンゼン、1-ブロモプロパン、2-ブロモプロパン等  
 から選ばれるものである。より好ましくは、ジク  
 ロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、trans-1,  
 2-ジクロロエチレン、cis-1,2-ジクロロエチレン、  
 トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、モ  
 ノクロロベンゼン、2-ブロモプロパン等である。

酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、  
 酢酸sec-ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチ  
 ル、2-メトキシメチルアセテート、2-メトキシエ  
 チルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、  
 酢酸sec-ヘキシル、2-エチルブチルアセテート、  
 2-エチルヘキシルアセテート、酢酸シクロヘキシ  
 ル、酢酸ベンジル、プロピオン酸メチル、プロピ  
 オン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン  
 酸イソペンチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸  
 ブチル、酪酸イソペンチル、イソ酪酸イソブチル、  
 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ステ  
 アリン酸ブチル、ステアリン酸ペンチル、安息香  
 酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、  
 安息香酸ブチル、安息香酸イソペンチル、安息香  
 酸ベンジル、アビエチン酸エチル、アビエチン酸  
 ベンジル、アジピン酸ビス-2-エチルヘキシル、 $\gamma$ -  
 ブチロラクト、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブ  
 チル、シュウ酸ジベンチル、マロン酸ジエチル、  
 マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレ  
 イン酸ジブチル、酒石酸ジブチル、クエン酸トリ

ブチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ビス-2-エチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ビス-2-エチルヘキシル、フタル酸ジオクチル等から選ばれるものである。より好ましくは、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、2-メトキシメチルアセテート、2-メトキシエチルアセテート等である。

本発明により現像し得るレジストとしては、何ら限定されず、ポジ型又はネガ型のフォトレジスト、遠紫外線レジスト、X線又は電子線レジスト等を挙げることができる。

フォトレジストの材質には、ドライフィルムレジスト用のアクリル系、フェノール及びクレゾールノボラック樹脂をベースにしたキノンジアジド系、シス-1,4-ポリイソブレンを主成分とする環化ゴム系、ポリケイ皮酸系等があり、遠紫外線レジストには、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルイソプロベニルケトン等があり、電子線、X線

レジストには、ポリメチルメタクリレート、メタクリル酸グリシジル-アクリル酸エチル共重合体等が知られているが、本発明のレジスト現像剤はいずれにも有効である。

レジスト現像方法も何ら限定されず、通常のスプレー法、浸漬法等を採用することができる。

#### [実施例]

#### 実施例1～13

下記第1表に示すレジスト現像剤を用いてレジスト現像試験を行なった。ドライフィルムレジスト(Laminter、ダイナケム社製)をラミネートした銅張積層板に100μmライン&スペースのテストパターンを露光後、レジスト現像剤で現像し、パターンが形成されているか、又スペース部に残渣がないかを顕微鏡にて観察した。その結果を第1表に示す。

第1表

	レジスト現像剤	観察結果
実施例1	1-クロ-2-フルオロベン(100)	◎
実施例2	2,3-ジクロ-3,3-ジフルオロベン(100)	◎
実施例3	1,1-ジクロ-3,3,3-トリフルオロベン(100)	◎
実施例4	1,2-ジクロ-3,3,3-トリフルオロベン(100)	◎
実施例5	1,3-ジクロ-1,3,3-トリフルオロベン(100)	◎
実施例6	1,3-ジクロ-2,3,3-トリフルオロベン(100)	◎
実施例7	3,3-ジクロ-1,1,3-トリフルオロベン(100)	◎
実施例8	3,3-ジクロ-2,3-ジフルオロベン(100)	◎
実施例9	3,3-ジクロ-1,1,3-トリフルオロベン(90)/ ジクロベン(10)	◎
実施例10	3,3-ジクロ-1,1,3-トリフルオロベン(90)/ イソプロピルアルコール(10)	◎
実施例11	3,3-ジクロ-1,1,3-トリフルオロベン(80)/ メチルアルコール(20)	◎
実施例12	3,3-ジクロ-1,1,3-トリフルオロベン(70)/ 1,1,1-トリクロエタン(30)	◎
実施例13	3,3-ジクロ-1,1,3-トリフルオロベン(75)/ 酢酸アミ(25)	◎

( )内は混合比〔重量%〕

◎: 良好に現像できる

△: やや不良

○: ほほ良好

×: 不良

#### [発明の効果]

本発明のレジスト現像剤は、実施例から明らかに現像効果の優れたものである。又、従来使用されていた塩素系現像剤等と比べ、プリント基板に使われるプラスチック等に対し悪影響がほとんどない点も有利である。

代理人 梅村繁郎 外1名